

# 天然气中硫化氢含量的测定——碘量法 影响分析结果的主要因素

黄韵弘

(中国石油西南油气田公司天然气研究院,四川 成都 610213)

**摘要:** GB/T 11060.1 - 1998“天然气中硫化氢含量的测定——碘量法”是分析气样中硫化氢含量的权威化学分析方法,其方法准确可靠,测量范围广。但是,在实验室和现场的硫化氢含量分析中,特别是在做现场天然气中硫化氢含量测定的比对分析时,有时其测定结果得不到良好的重复性、再现性。着重从溶液配制、取样、滴定操作三方面的细节入手,对气样中硫化氢含量分析进行相应阐述。

**关键词:** 天然气;硫化氢;化学分析

**文章编号:** 1006-5539(2007)01-0023-03

**文献标识码:**

碘量法是一种经典的化学分析方法,因其指示剂灵敏,方法准确可靠,检测限低,操作简单等优点而被石油化工、冶金等行业广泛应用。世界各发达国家和我国均采用碘量法作为天然气中硫化氢含量测定的标准分析方法。国标 GB/T 11060.1 - 1998“天然气中硫化氢含量的测定——碘量法”对硫化氢含量的测定做了详细的规定。其原理是以过量的乙酸锌溶液吸收气样中的硫化氢,生成硫化锌沉淀(反应式:  $\text{H}_2\text{S} + \text{Zn}(\text{Ac})_2 = \text{ZnS} + 2\text{HAc}$ ),然后加入准确过量的碘溶液氧化生成的硫化锌,剩余的碘用硫代硫酸钠标准溶液滴定<sup>[1]</sup>。但是,在实验室和现场的硫化氢含量分析中,特别是在做现场天然气中硫化氢含量测定的比对分析时,有时其测定结果不尽人意,得不到良好的重复性、再现性。这主要是由于分析人员在溶液配制、取样、滴定操作等细节上有所疏忽而产生的问题,本文将从三个方面分别进行论述。

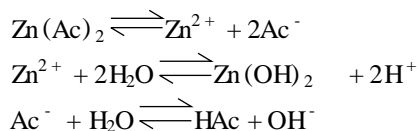
## 1 溶液配制

### 1.1 乙酸锌溶液的配制

乙酸锌溶液的作用是吸收气样中的硫化氢并将

其转化为硫化锌沉淀,为了使硫化氢的吸收能满足定量分析的要求,在乙酸锌溶液的配制上,有以下两点需要细心注意。

a. 控制好溶液的酸度。乙酸锌是弱酸弱碱盐,在水中会发生如下的水解反应:



配制乙酸锌溶液时,一部分乙酸锌水解生成  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  沉淀和乙酸,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  沉淀的生成并不影响硫化氢的吸收,但沉淀附着于试剂瓶壁,给人以不洁之感,这时应往溶液中滴加冰乙酸并强烈搅动,使  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  沉淀溶解,溶液变透明。这里要注意的是加入冰乙酸的量应尽可能的少,因为过量的冰乙酸会妨碍溶液对硫化氢的吸收,造成分析结果偏低。实践证明:每升溶液一般只需加入 1~2 滴冰乙酸即可防止乙酸锌的水解。

b. 乙酸锌溶液吸收气样中的硫化氢时,由于先生成胶体溶液,会出现严重的发泡现象,为防止发泡,需向溶液中加入 3% 的乙醇以破坏硫化锌胶体溶液的形成。对于硫化氢含量低于 0.1% 的气体,在吸收时不会发泡,因而可以不配入乙醇。

收稿日期:2006-12-11

作者简介:黄韵弘(1979-),女,甘肃会宁人,助理工程师,学士,主要从事天然气脱硫的研究与分析工作。电话:(028) 85604532。

### 1.2 硫代硫酸钠储备溶液的配制

结晶的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 一般均含有少量 S,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  等杂质, 同时还容易风化和潮解, 因此不能用称量法直接配制准确浓度的标准溶液。而且  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液不稳定容易分解, 其分解的原因是:

a. 与溶解在水中的  $\text{CO}_2$  的作用。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  在中性或弱碱性溶液 ( $\text{pH} = 9 \sim 10$ ) 中较稳定, 在  $\text{pH} < 4.6$  不稳定, 若溶液中含有  $\text{CO}_2$  时, 会促进  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  的分解而生成  $\text{SO}_3^{2-}$ , 从而引起浓度改变:

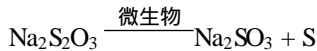


这个分解作用一般都在制成溶液的最初 10 d 内进行。分解后一分子  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  变成了一分子  $\text{NaHSO}_3$ , 一分子  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  只能和一个碘原子作用, 而一分子  $\text{NaHSO}_3$  却能和二个碘原子作用, 因此, 从反应能力上看溶液的浓度增加了。以后由于空气的氧化作用, 浓度又慢慢减小。

b. 空气的氧化作用:



c. 微生物的作用:



这是使  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  分解的主要原因, 为了避免微生物的分解作用, 可加入少量  $\text{HgI}_2$  (10 mg/L)。

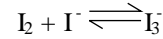
由于上述原因, 在配制溶液时, 为了减少溶解在水中的  $\text{CO}_2$  和杀死水中的微生物, 应用新煮沸的冷蒸馏水配溶液, 并向溶液中加入少量的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1 g/L), 使溶液的 pH 稳定在 9 ~ 10, 以防止  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  的分解, 阳光也能促使  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液的分解, 所以  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  应贮于棕色瓶中, 放置暗处, 经 14 d 后标定。长期保存的溶液, 应每隔一定时期, 重新加以标定。如果发现溶液变浑 (表示有 S 析出) 时, 就应该过滤后再标定或重新另配溶液<sup>[2]</sup>。

### 1.3 碘溶液的配制

国标 GB/T 11060.1 - 1998 选用的分析方法为间接碘量法, 在分析过程中碘溶液起到间接标准溶液的作用, 不需要知道碘溶液的准确浓度, 但要求碘溶液的浓度相对稳定, 要求在使用过程中减少碘的损耗, 国标应对这两方面的要求, 采用了如下措施。

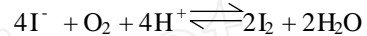
a. 加入过量的 KI。 $\text{I}_2$  在水中的溶解度很小 (20 为  $1.33 \times 10^{-3}\text{M}$ ), 却易溶于 KI 溶液, 但在稀的 KI 溶液中溶解得很慢, 所以配制  $\text{I}_2$  溶液时不能过

早加水稀释, 应先将  $\text{I}_2$  与 KI 混合, 用少量水充分研磨, 待溶解完全后再稀释。 $\text{I}_2$  与 KI 间存在如下平衡:



游离  $\text{I}_2$  容易挥发损失, 这是影响碘溶液稳定性原因之一。因此加入过量的 KI, 使溶液中维持适当过量的  $\text{I}^-$ , 以减少  $\text{I}_2$  的挥发。

b. 空气能氧化  $\text{I}^-$  离子, 引起  $\text{I}_2$  浓度增加:



此氧化作用缓慢, 但在光、热及酸的作用下会加速反应发生, 因此  $\text{I}_2$  溶液应贮于棕色瓶中置冷暗处保存。另外,  $\text{I}_2$  能缓慢腐蚀橡胶和其他有机物, 所以  $\text{I}_2$  溶液应避免与这类物质接触<sup>[3]</sup>。

## 2 取样

取样过程有以下四点需要注意:

a. 计量器具必须经过校检后才能使用, 以确保取样体积的准确。

b. 这也是取样过程中最重要的一点, 即所取样品要具有代表性。因此取样口的位置应选择在管线的气体流动部位, 取样前需用待分析气充分置换取样管线内的死气。若吹扫取样管线内死气的过程中有凝液出现, 应等凝液排尽后再取样。另外, 从待分析气源到取样装置间的取样管线应尽可能短, 管线应选用对硫化氢化学惰性的材质, 如聚乙烯、聚酰胺、聚四氟乙烯等<sup>[4]</sup>。

c. 取样操作要正确, 要防止取样过程中取进空气。

d. 取样量要严格按照 GB/T 11060.1 - 1998 中试样参用量表取样, 以保证分析结果的重复性、再现性<sup>[5]</sup>。

## 3 滴定操作

### 3.1 硫代硫酸钠储备溶液的标定

硫代硫酸钠储备溶液是本项分析的标准溶液, 其浓度的准确度直接影响到分析结果的准确度, 因此在标定  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液时要特别注意下面的一些细节。

a. 称取在 120 烘至恒重的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0.14 ~ 0.16 g, 称准至 0.000 2 g, 置于 500 mL 碘量瓶中, 加入 25 mL 水和 2 g KI 摇动, 使固体溶解后, 加入 4 mL/L 的

HCl 溶液或 2 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  20 mL。这里需要注意的是:一定要等 KI 固体完全溶解后才能加入酸,以防止酸包裹住未完全溶解的 KI,使  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  与 KI 反应不充分,从而导致标定出的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液浓度产生误差。

b. 立即盖上瓶塞,液封,轻轻摇动后,置于暗处 10 min。这是由于  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  与 KI 的反应不是立刻完成的,在稀溶液中反应更慢,因此应等反应完成后再加水稀释。在上述条件下,大约 10 min 反应即可完成。

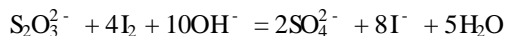
c. 加入 150 mL 水。反应生成的  $\text{Cr}^{3+}$  离子显蓝绿色,妨碍终点观察。滴定前应预先稀释,可使  $\text{Cr}^{3+}$  离子浓度降低,蓝绿色变浅,终点时溶液由蓝变到绿,容易观察。同时稀释也使溶液的酸度降低,适于  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  滴定  $\text{I}_2$ 。

d. 用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液标定,近终点时,加入 2~3 mL 淀粉指示剂。淀粉指示剂若加入过早,则大量的  $\text{I}_2$  与淀粉结合成蓝色物质,这一部分的  $\text{I}_2$  不容易与  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  反应,因而使滴定发生误差。

e. 继续滴定至溶液由蓝色变为亮绿色。滴定完了的溶液放置后会变蓝色。如果不是很快变蓝,经过 5~10 min 后变蓝,那就是由于空气氧化所致。如果很快而且又不断变蓝,说明  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  与 KI 的作用在滴定前进行得不完全,溶液稀释得太早。遇此情况,实验应重做。

### 3.2 吸收液的滴定

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  与  $\text{I}_2$  之间的反应必须在中性或弱酸性溶液中进行,因此在往吸收液中加入了定量的碘溶液后,要加入 10 mL 1 mol/L 的 HCl 溶液调节其酸度。因为在碱性溶液中, $\text{I}_2$  与  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  会发生下述副反应:



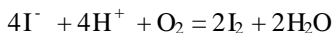
而且  $\text{I}_2$  在碱性溶液中还会发生歧化反应:



如果在强酸性溶液中, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液会发生分解:



同时,  $\text{I}^-$  在酸性溶液中也容易被空气中的  $\text{O}_2$  所氧化:



另外,此滴定应在无阳光照射、温度不太高的环

境中进行。反应时溶液的温度不能高,一般在室温下进行,因为温度高于室温会增大  $\text{I}_2$  的挥发性,降低淀粉指示剂的灵敏度(如 50 的灵敏度只有 25 时的 1/10),加速  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  的分解<sup>[2]</sup>。

### 3.3 操作

滴定操作是否规范对分析结果有着一定的影响。加入碘液时,移液管必须垂直,加完碘液后管尖应在瓶壁上靠数秒钟。滴定管调零前应静止 15 s,然后调零。滴定前记下滴定管液面的初读数。滴定时应使滴定管尖嘴部分插入锥形瓶口 1~2 cm 处,滴定速度不能太快,以每秒 3~4 滴为宜,切不可成液柱流下。边滴边摇,向同一方向作旋转而不应前后摇动,因为那样易溅出溶液。临近终点时,应一滴或半滴地加入,并用洗瓶吹入少量水冲洗锥形瓶内壁,使附着的溶液全部流下,然后摇动锥形瓶,观察终点是否已达到,为便于观察终点是否已达到,可在锥形瓶下放一块白瓷板。滴定完成后应等待数秒再读数(使附着在内壁上的溶液流下)。另外,在整个滴定过程中,由于  $\text{I}_2$  是易挥发物质,滴定时摇动不应太剧烈<sup>[6]</sup>。

## 4 结束语

以上列举的是分析人员在硫化氢的日常分析操作中容易忽略的细节,如果分析人员在溶液配制、取样、滴定操作的细节上严加注意,那么分析结果的准确度、精密度均可达到 GB/T 11060.1 - 1998 的要求。

### 参考文献:

- [1] 唐蒙,李珍义,范浩,等.天然气中硫化氢含量的比对分析[J].石油与天然气化工,2003,32(3):178-180.
- [2] 华中师范学院,东北师范大学,陕西师范大学.分析化学[M].北京:高等教育出版社,1984.397-403.
- [3] 成都科学技术大学分析化学教研组.分析化学实验[M].北京:高等教育出版社,1987.115-119.
- [4] SY/T 6537 - 2002,天然气净化厂气体及溶液分析方法[S].
- [5] GB/T 11060.1 - 1998,天然气中硫化氢含量的测定——碘量法[S].
- [6] 刘珍.化验员读本(上册)——化学分析[M].北京:化学工业出版社,1993.132-142.

## SELECTED ABSTRACTS

## NATURAL GAS AND OIL

(BIMONTHLY)

Vol. 25 No. 1 Feb. 2007

**ABSTRACT:** Introduced are application and development of forecast technology in pipeline networks. Analyzed are features, application conditions and defects of the technology. Described is practical application of the technology to pipeline networks and pointed out are problems in application required to settle urgently.

**KEY WORDS:** Forecast; Pipe network; Optimization

### CORROSION AND CORROSION PROTECTION

#### Measurement of Sulfureted Hydrogen Content in Natural Gas Main Factor in Iodimetry Affecting Analysis Result

Huang Yunhong (PetroChina Southwest Oil & Gas Field Branch Natural Gas Research Institute, Chengdu, Sichuan, 612131, China) **NGO**, 2007, 25(1):23-25

**ABSTRACT:** GB/T 1160.1-1998 "Measurement of Sulfureted Hydrogen Content in Natural Gas - Iodimetry" is a kind of authoritative chemical analysis method for determining hydrogen sulfide content in natural gas. This method is accurate and reliable, with wide measurement range. But in the lab, even in comparison analysis of determining content on the spot, the result is not as equal as usual. Expounded are details of compounding solution, sampling and titration operation to accord with precision requirements in national standards.

**KEY WORDS:** Natural gas; Hydrogen sulfide; Chemical analysis

#### Research on Corrosion Mechanism of Casing Steel in Saturated Brine

Fu Jianxiang (Beijing Huayou Gas Co., Ltd., Beijing, 100101, China; Southwest Oil University, Chengdu, Sichuan, 610500, China)  
Yao Anlin, Jiang Hongye (Southwest Oil University, Chengdu, Sichuan, 610500, China)

Jiang Changchun (Chongqing Petroleum Instrument Plant, Chongqing, 400021, China) **NGO**, 2007, 25(1):26-28

**ABSTRACT:** Saturated brine is a major composition of completing liquid for deep exploration well and has serious causticity on casing. Discussed is corrosive mechanism of P110 casing steel in saturated brine by piece - corrosion - test. Test pieces as the same at oil field are adopted in the test. Analyzed are corrosion rate and form of P110 casing steel in the corrosive liquid in two temp conditions. Results show that, at normal temperature, the casing steel in saturated brine has a slightly corrosion. However, with temperature rise, the saturated brine corrodes the casing steel rapidly in pit corrosion shape mainly. This results from the chemical composition of the casing steel.

**KEY WORDS:** Casing; Saturated brine; Corrosion mechanism; Test

### OIL & GAS TREATING AND PROCESSING

#### Technical Transformation of The Electric Desalting Unit

He Xiaoli (Yanan Refinery, Luochuan, Shaanxi, 727406, China) **NGO**, 2007, 25(1):43-45

**ABSTRACT:** Lowering salt content in desalted crude oil is an important measure to reduce equipment corrosion and supply high quality feed stock for FCCU. After a series of improved processes and new techniques of alternate and direct electric desalting are applied in the electrical desalting unit of the 180x104 t/a atmospheric distillation equipment, deep desalting are carried out, which ensures efficient, long-term and stable running of the atmospheric distillation equipment and heavy oil catalytic cracking unit.

**KEY WORDS:** Salt content in crude oil; Electric desalting; Technical transformation; Alternate and direct electric field

### INSTRUMENTATION AND AUTOMATATION

#### Analysis on Application Effect of LL Type Waist Wheel Flow meter

Wang Zhe (PetroChina Zhejiang Sale Branch, Hangzhou, Zhejiang, 310007, China)

Zhao Yan, Li Xiaoli (China Petroleum Engineering Co., Ltd. Southwest Company, Chengdu, 610017, Sichuan, China)

Liu Xiaoping (PetroChina Material Chengdu Co., Chengdu, 610017, Sichuan, China) **NGO**, 2007, 25(1):50-51

**ABSTRACT:** Product oil measuring is very important for oil sale companies, it is one of factors in sale deliver, cost analysis, loss control and cost decrease, which affects the profits of sellers and buyers directly. PetroChina Zhejiang Sale Branch applied LL type waist wheel flow meter for measuring product oil for a month and good effects are obtained. The flow meter has been used for dynamic measurement widely.

**KEY WORDS:** Product oil measuring; Waist wheel flow meter; Effect; Analysis